

OTIMIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 POR MEIO DA EXPANSÃO DE SEUS POROS

Jackson de Souza Moreira¹
Franciele Oliveira Costa²
Bruno Taveira da Silva Alves³
Bianca Viana de Sousa Barbosa⁴

INTRODUÇÃO

A peneira molecular SBA-15 é um suporte amplamente utilizado nas áreas de catálise, adsorção e separação, devido as suas características como distribuição de tamanho de poro estreito, canais mesoporosos bem ordenados, elevada área superficial e paredes espessas que conferem a este material uma excelente estabilidade hidrotérmica (DIAO, 2012).

O controle da morfologia da peneira molecular mesoporosa SBA-15 é de grande interesse uma vez que, o controle da morfologia por meio da expansão dos poros desta peneira pode permitir que moléculas com diâmetros cinéticos ainda maiores tenham acesso ao seu interior ampliando a sua aplicação em áreas como catálise, liberação de fármacos e adsorção (MARCUCCI et al., 2013).

Estudos vem sendo realizados sobre a expansão dos poros da peneira molecular SBA-15 no intuito de melhorar seu desempenho como suporte catalítico. Foi relatado que o uso de alcanos no meio reacional durante a síntese expandia o tamanho dos poros da SBA-15 (SUN et al., 2008; PRIETO et al., 2009; ALFREDSSON; WENNERSTRÖM, 2015; BJÖRK et al., 2018; ROUCHER et al., 2018).

Os alcanos adicionados durante a síntese da SBA-15 irão residir preferencialmente no núcleo hidrofóbico dos agregados de surfactante do copolímero P₁₂₃. As moléculas do alcano serão dissolvidas e dilatarão a parte hidrofóbica das micelas deslocando o equilíbrio das forças intermoleculares e, assim, determinando as propriedades de equilíbrio das micelas e diminuindo a concentração micelar crítica (CMC) (SUN et al., 2008). Além disso, as interações entre alcanos e surfactantes são diferentes dependendo do comprimento da cadeia do alcano. Ao diminuir o tamanho da cadeia de alcano, a capacidade de solubilização do alcano aumenta e,

¹ Doutoranda do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, francielecostapb@gmail.com;

² Graduando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal - UFCG, jacksonsm24@hotmail.com

³ Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, brunotdsa@gmail.com;

⁴ Professor orientador: Doutora Adjunto III, da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, biancavianaeg@gmail.com.

consequentemente, o tamanho dos poros formados na SBA-15 diminui proporcionalmente (ZHANG et al., 2006).

O uso de sais como o fluoreto de amônia (NH_4F), tem o intuito de auxiliar na polimerização da fonte de sílica. O íon fluoreto aumenta o número de coordenação da sílica, tornando-a mais reativa, fazendo com que a sílica polimerize mais rápido. Sendo assim, o NH_4F afeta a cinética de formação da SBA-15 produzindo espécies de sílica seis vezes mais reativas (BJÖRK et al., 2018).

Portanto, o objetivo deste trabalho é sintetizar a peneira molecular SBA-15 com poros expandidos mediante o uso do agente expensor dodecano, a fim de avaliar as características estruturais e texturais desta peneira.

METODOLOGIA

Síntese da peneira molecular SBA-15

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada baseada na metodologia descrita por Prieto et al. (2009). Inicialmente, dissolveu-se o P_{123} e o NH_4F em uma solução aquosa de HCl (1,2 M), a uma temperatura de 35 °C sob agitação mecânica (400 ppm). O TEOS foi misturado ao dodecano à 35 °C sob agitação mecânica formando uma emulsão. Após total dissolução do P_{123} , a mistura TEOS-dodecano foi gotejada no meio reacional, a qual permaneceu sob agitação magnética durante 20 horas, a uma temperatura de 35 °C. A composição final do gel de síntese apresenta a seguinte proporção: 1 P_{123} : 77 SiO_2 : 260 HCl : 1.8 NH_4F : 235 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$: 11700 H_2O .

A suspensão resultante foi transferida para autoclaves de aço inox com fundas de teflon e submetida a tratamento hidrotérmico estático à 100 °C durante 48 horas. Após o tratamento, o sólido foi lavado com água deionizada para auxiliar na remoção do excesso de direcionador orgânico, copolímero tribloco P_{123} e, posteriormente seco a 100 °C durante 12 horas.

Para total remoção do direcionador, o material obtido foi submetido ao processo de ativação térmica por meio de calcinação em um forno com temperatura programada, consistindo em duas etapas. A primeira etapa consistiu em aquecer o material, sob fluxo de nitrogênio (N_2), de 30 até 550 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min. Após atingir a temperatura de 550 °C, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, dando início a segunda etapa, que consistiu na permanência desse material nesta temperatura durante 5 horas.

CARACTERIZAÇÃO

Difração de raios X

A peneira molecular SBA-15 antes e após a calcinação foi caracterizada por difração de raios X no intuito de verificar a formação da estrutura e sua organização. As análises foram realizadas em um Difratorômetro Bruker modelo D8 Advance usando radiação $K\alpha$ -Cu (1,541 Å). Foram utilizados os seguintes parâmetros: 2θ entre 0° e 10° , incrementos de $0,02^\circ$ e aquisição de 1s por incremento.

Fisissorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram medidas a -196°C em um equipamento ASAP-2420 (*Micromeritics*). A partir destas isotermas empregando as propriedades geométricas do adsorbato e a modelização matemática dos fenômenos superficiais que determinam a termodinâmica dos processos de adsorção e dessorção obteve-se informações acerca da superfície específica, do diâmetro de poro e do volume de poros. A superfície específica foi calculada utilizando o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), a distribuição de diâmetro de poros, assim como o diâmetro médio de poro foram obtidos mediante o modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) aplicado sobre um ramo de adsorção da isoterma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mediante análise por difratometria de raios X da peneira molecular SBA-15 sem calcinar e calcinada, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa SBA-15 por meio dos picos de difração referente aos planos cristalinos cujos índices de Miller são (1 0 0) e (1 1 0) sinais característicos de uma rede hexagonal de canais mesoporosos bem organizada, conforme relatado por Zhao, Dongyuan et al. (1998). Verificou-se um espaçamento $d_{(1\ 0\ 0)}$ de 66,9 Å correspondendo ao parâmetro de unidade de célula (a_0) de 77,3 Å, este valor é menor do que o relato por Zhao et al. (1998) para SBA-15 convencional, este fato pode ser atribuído a um desordenamento na estrutura evidenciado no difratogramas pelo alargamento do pico (1 0 0). A baixa contração de rede apresentada de 2,3% após o processo de calcinação representa uma boa organização estrutural e de uma rede bem polimerizada, uma vez que a contração é o resultado do efeito combinado do grau de polimerização das paredes e da concentração de grupos silanóis na superfície dos poros.

A partir dos resultados de fisissorção de N_2 verifica-se que a peneira molecular SBA-15 exibiu isotermas do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer, Emmett, Teller (1938), cuja característica é típica de materiais mesoporosos. Verifica-se que, as condensações capilares são acompanhadas por histereses do tipo H1, encontradas em materiais que exibem uma estreita faixa de mesoporos uniformes e geometria cilíndrica, de acordo com a classificação da *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC (THOMMES et al., 2015), porém em intervalos de pressão relativa diferentes (P/P_0). A distribuição de diâmetro de poros das peneiras molecular SBA-15 mostrou um alargamento na distribuição de poros em torno de 5 a 15 nm com um máximo em 11 nm. Esta distribuição de diâmetro de poro, monomodal e centrada em torno de 11nm, encontra-se em conformidade com a apresentada na literatura por Prieto et al. (2009).

A peneira molecular SBA-15 apresentou elevada área de superfície específica em torno de $598 \text{ m}^2/\text{g}$ medida pelo método de BET e volume de poros de $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ indicando uma estrutura porosa bem ordenada, além de um elevado diâmetro de poro de 8,2 nm. As propriedades texturais da peneira molecular SBA-15 encontram-se um pouco abaixo dos valores apresentados na literatura por Prieto et al. (2009a), que apresentou uma área de superfície específica de $630 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros de $1,26 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro de poro de 10,9 nm.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que o dodecano utilizado como agente expensor na peneira molecular SBA-15 permite a obtenção de um material com uma boa organização estrutural semelhante a SBA-15 convencional e, ao mesmo tempo com propriedades texturais melhoradas pela expansão de seus poros o que potencializa a utilização desta peneira molecular como suporte nas áreas de catálise, adsorção e cromatografia.

Palavras-chave: Suporte catalítico, SBA-15, dodecano.

REFERÊNCIAS

- ALFREDSSON, V.; WENNERSTRÖM, H. The Dynamic Association Processes Leading from a Silica Precursor to a Mesoporous SBA-15 Material. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 7, p. 1891–1900, 2015.
- BJÖRK, E. M.; MÄKIE, P.; ROGSTRÖM, L.; et al. Formation of block-copolymer-templated mesoporous silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 521, p. 183–189, 2018.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

- DIAO, X. Synthesis and Characterization of Large Pore Size and Highly Ordered Mesoporous Molecular Sieve SBA-15. **Advanced Materials Research**, v. 554–556, p. 620–623, 2012. Disponível em: <<http://www.scientific.net/AMR.554-556.620>>. .
- MARCUCCI, S. G. P.; et. al.. Síntese de mcm-41 utilizando diferentes metodologias e análise da expansão de poros com a utilização de amina, **VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar**, 2013.
- PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, n. 1–2, p. 146–156, 2009.
- ROUCHER, A.; BENTALEB, A.; LAURICHESSE, E.; et al. First Macro-Mesocellular Silica SBA-15-Si(HIPE) Monoliths: Conditions for Obtaining Self-Standing Materials. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 3, p. 864–873, 2018.
- SUN, J.; MA, D.; ZHANG, H.; et al. Organic molecule-modulated phase evolution of inorganic mesostructures. **Langmuir**, v. 24, n. 6, p. 2372–2380, 2008.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V; et al. IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <http://www.posmat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/120/2017/11/IUPAC_Recommendations_gas_sorption_2015.pdf>. Acesso em: 23/8/2018.
- ZHANG, H.; SUN, J.; MA, D.; et al. Engineered complex emulsion system: Toward modulating the pore length and morphological architecture of mesoporous silicas. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 51, p. 25908–25915, 2006.
- ZHAO, DONGYUAN; FENG, J.; HUO, Q.; et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.
- ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998.